

(19) JAPANESE  
PATENT OFFICE (JP)

(12) Patent Application Laid  
Open Gazette (A)

(11) Laid Open Patent  
Application H10-310866  
(43) Date of Publication:  
November 24, 1998

(51) Int. Class<sup>6</sup>

C 23 C 16/42  
16/50  
G 02 B 6/13  
H 01 L 21/31  
21/316

Class'n Code

F1

C 23 C 16/42  
16/50

H 01 L

21/31

21/316

G 02 B

6/12

C

X

M

Request for Examination: Not requested

Number of Claims: 5 FD

(Number of Pages in Original Text: 7)

(71) Applicant: 000002060

Shinetsu Chemical Co.

2-6-1 Otemachi, Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventor: M. Ejima

c/o Shinetsu Chemical Precision Materials  
Laboratory, 2-13-1 Isobe, Annaka, Gunma  
Prefecture

(72) Inventor: S. Makikawa

c/o Shinetsu Chemical Silicon Electronic  
Materials Laboratory, 1-10 Hitomi, Matsuida-  
cho, Usui-gun, Gunma Prefecture,

(74) Agent: Patent Attorney T. Kojima (and  
one other)

continues on last page

(54) (Title of Invention) Method of  
manufacturing a silicon dioxide film

(57) (Abstract)

(Means of Resolution) Method of  
manufacturing a silicon dioxide film  
characterised in that when forming a  
transparent silicon dioxide film on a film-  
forming substrate using the plasma CVD  
method, the silicon dioxide film is formed by  
ensuring that not only is the film-forming  
substrate positioned on a high-frequency  
cathode heated to 200°C or more, the  
temperature of parts in the vicinity of the  
gas-cracking reaction zone created above  
said substrate is kept higher than the  
temperature of said film-forming substrate.

(Effect) According to the invention, the  
formation of powdery silicon dioxide at parts  
close to the electrodes is suppressed,  
allowing the silicon dioxide film to be  
formed on the film-forming substrate as a  
dense high-quality silicon dioxide film with  
no impurities.

**(Claims)**

**(Claim 1)** Method of manufacturing a silicon dioxide film characterised in that when forming a transparent silicon dioxide film on a film-forming substrate using the plasma CVD method, the silicon dioxide film is formed by ensuring that not only is the film-forming substrate positioned on a high-frequency cathode heated to 200°C or more, the temperature of parts in the vicinity of the gas-cracking reaction zone formed above said substrate is kept higher than the temperature of said film-forming substrate.

**(Claim 2)** The method of manufacturing claimed in Claim 1, in which the temperature of parts in the vicinity of the gas-cracking reaction zone is kept at a temperature of between 30-200 °C higher than the temperature of said film-forming substrate.

**(Claim 3)** The method of manufacture claimed in Claims 1 and 2, employing a device for manufacturing a silicon dioxide film using the plasma CVD method which forms a thin transparent silicon dioxide film on said substrate, which, in addition to having a heater built into the electrode support base within the vacuum chamber, has a substrate support base provided on this electrode support base with an intervening insulating plate, a gas flow control ring provided outside the substrate support base, and, in addition to having the film-forming substrate placed on said substrate support base, has a gas showerhead which supplies an organic silicon compound gas and oxygen for the silicon dioxide film positioned opposite and above this substrate support base, with a heater being built into the rear of this gas showerhead, said substrate support being connected to a high-frequency power source creating a plasma gas-cracking reaction zone between the gas showerhead with this substrate support base as a cathode.

**(Claim 4)** The method of manufacture claimed in Claim 3, in which said gas flow control ring is positioned on the outer edge of the upper surface of the electrode support base with its outer surface matched to the outer surface of the electrode support base.

**(Claim 5)** The method of manufacture claimed in Claims 3 and 4, in which a reflector is further provided to the rear of the heater provided behind said gas showerhead.

**(Detailed Description)**

**(0001)**

**(Technical Field of the Invention)** The invention relates to a method of manufacturing a silicon dioxide film with the plasma CVD method which allows a highly transparent and dense film of silicon dioxide suitable for use in an LSI or an optical waveguide to be simply formed onto a film-forming substrate.

**(0002)**

**(Prior Art and the Difficulty to Be Resolved by the Invention)** Transparent silicon dioxide glass films are very useful in the field of LSI technology as insulating films between layers, silicon dioxide films formed on silicon substrates being also widely used in optical light guides due to their excellent connectivity with quartz optical

fibres. The following methods (1) - (4) of forming a silicon dioxide film on a silicon substrate are known to the art.

(1) A plasma CVD method which creates a film on a film-forming substrate (a silicon substrate) with plasma cracking of silane ( $\text{SiH}_4$ ) and oxygen ( $\text{O}_2$ ).

(2) Electron beam deposition, which creates a film on a film-forming substrate by exposing silicon or solid silicon dioxide particles to an electron beam in an atmosphere of with oxygen gas, vaporising them on impact.

(3) A CVD method which creates a film on a film-forming substrate with thermal cracking of tetraethoxysilane [ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ] (hereinafter TEOS) and ozone ( $\text{O}_3$ ) at high temperatures.

(4) A plasma CVD method which creates a film on a film-forming substrate with plasma cracking using TEOS and oxygen ( $\text{O}_2$ ) as its raw materials.

(0003) Of these methods of forming a film, method (4) which uses TEOS enables a good quality film to be easily formed at a lower temperature than with methods (1)-(3), and with increased research and improvements in recent years is now used in the production of LSIs and optical wave guides.

(0004) The plasma CVD method of (4) which uses TEOS to form a silicon dioxide film conventionally employs a device with the structure shown in Figs. 2 and 3.

(0005) In Fig. 2 and 3, 1 is a vacuum chamber, with exhaust outlet 1a provided in this vacuum chamber 1, exhaust port mesh 2 being additionally provided on this exhaust port 1a, exhaust tube 4 being connected via gate valve 3, this exhaust tube 4 being linked to a vacuum pump (not shown in the diagram). Electrode support rod 5 is provided inside said vacuum chamber 1, with electrode support base 6 being supported on this electrode support rod 5, and electrode plate (substrate support base) 7 provided on this support base 6, with a silicon wafer substrate (film-forming substrate) 8 placed on top of this. It should be noted in Fig. 3 that quartz disk 7' is interposed between electrode support base 6 and substrate support base 7. Furthermore, disk-shaped gas showerhead (electrode) 10 formed with a plurality of gas outlet apertures 9 having a diameter of approximately 0.5 mm is located within chamber 1 opposite and at a specified distance from substrate support base 7. This gas showerhead 10 is connected to one end of gas supply pipe 11 which passes hermetically through the wall of said chamber 1, the other end of this gas supply pipe 11 being connected respectively to a bubbler vessel (not shown in the diagram) which contains liquid TEOS and is connected to TEOS gas supply line 12, and an oxygen cylinder (not shown in the diagram) which is connected to oxygen gas supply line 13.

(0006) 14 is a high-frequency RF supply line connected to a high-frequency RF power source (not shown in the diagram), this supply line 14 being connected to gas supply pipeline 11 in Fig. 2, making gas showerhead 10 a cathode, and to electrode 7 in Fig. 3, making this a cathode.

(0007) When forming a silicon dioxide film using this device, the TEOS is supplied to vacuum chamber 1 through gas outlet apertures 9 of gas showerhead 10 by the bubbling method which supplies the raw TEOS through TEOS gas supply line 12

after vaporization with a carrier gas (for example argon) in a bubbling container which contains liquid TEOS, or with the baking method which supplies the raw TEOS through TEOS gas supply line 12 after vaporization by heating the liquid TEOS in a sealed container to a temperature of 60°C for example, the oxygen being supplied to vacuum chamber 1 by means of oxygen supply line 13, high-frequency power being applied in the device of Fig. 2 to the upper electrode formed by gas showerhead 10 by high-frequency RF supply line 14, cracking the TEOS gas and oxygen with the plasma generated in gas-cracking reaction zone 15 between gas showerhead 10 and substrate support base 7, forming a film of silicon dioxide on substrate 8. It should be noted that the carbon dioxide and water generated as a result of the plasma cracking of the TEOS gas and oxygen is removed by a vacuum pump, being expelled externally via exhaust tube 4. On the other hand, with the device of Fig. 3, the high-frequency RF power is applied by supply line 14 to substrate support base 7, and using this as a cathode the plasma ions are accelerated by the voltage drop in the plasma sheath formed in front of the cathode surface, causing the ions to impact on the film-forming surface, forming a dense film of silicon dioxide.

(0008) However, although resulting in the formation of a good quality transparent silicon dioxide film on substrate 8, methods of forming a silicon dioxide film with the above devices suffer from the disadvantage that silicon dioxide is also formed in parts close to reaction zone 15, in other words on the side and bottom surfaces of gas showerhead 10 and substrate support base 7, and furthermore on the walls of vacuum chamber 1 close to these, it normally becoming attached in a powdery form. The silicon dioxide powder easily becomes detached and creates impurities on the inside of vacuum chamber 1, attaching itself also to substrate 8 on which a good quality film is forming, causing damage and even significant deterioration in yield.

(0009) For this reason the invention has as its purpose of provision of a method of manufacturing a silicon dioxide film which enables the creation of a good quality dense silicon dioxide film on a film-forming substrate without any impurities in the film-forming substrate, suppressing both the generation of said powdery silicon dioxide and the generation of dust. .

(0010)

(Means of Resolving the Difficulty) Having made a careful study of how to achieve this purpose, the inventors discovered that the speed of formation of the silicon dioxide film was heavily dependent on the temperature of the substrate, and by taking advantage of this dependence on substrate temperature were able to find a way of suppressing the generation of powdery silicon dioxide.

(0011) The speed with which a silicon dioxide film forms and its dependency on substrate temperature will be illustrated in greater detail using experimental examples.

#### Experiment 1

With the device of Fig. 2, silicon wafer substrate 8 was heated using the heater built into substrate support base 7, and TEOS gas supplied to gas showerhead 10 from line 12 with a 60 ccm flow volume of argon carrier gas from a 60°C bubbler, with an 80 ccm flow volume of oxygen supplied simultaneously to gas showerhead 10 from line 13. The gas pressure within chamber 1 was controlled by gate valve 4 and held at 0.5

Torr. A 100W 13.56 MHz high-frequency power source was connected to gas showerhead 10 from supply line 14, and plasma generated with gas showerhead 10 as a cathode, the TEOS gas, oxygen and argon being subjected to plasma cracking to form a silicon dioxide film of between 4-11 $\mu$ m on silicon substrate 8. The current flowing through the substrate heater was varied to change the substrate temperature, and the rate at which the silicon dioxide film formed was measured. The results of this are indicated with circles in Fig. 4. Substrate temperature was measured using thermocouple 16 inserted into a small hole in the side of substrate support base 7. 17 is the heater power supply line.

#### (0012) Experiment 2

At the same time, with the device of Fig. 3 a 100W high-frequency RF power source was applied to the substrate by power supply line 14, and the speed at which the silicon dioxide film formed with the film-forming substrate as a cathode was measured in the same way. The results are indicated with triangles in Fig. 4. Apart from the position at which the high-frequency RF power was applied, the experimental conditions were exactly the same as in the case of experiment 1. Although the conditions for the application of the high-frequency RF power differ between Experiment 1 and Experiment 2, the reflective wave power was approximately 5W in both experiments, and with the incident wave power at 105W the input power was 100W in both experiments.

(0013) As will be clear from Fig. 4, whether using the gas showerhead as a cathode (circles) or the substrate as a cathode (triangles) the speed of film-formation deteriorates with rises in the substrate temperature. It should be noted in the diagram that with the substrate temperature at 100°C, parts of the film formed on the substrate were not transparent, being almost powdery in form.

(0014) The films produced in these Experiments 1 and 2 were placed in a high temperature oven and annealed for two hours at 700°C in an atmosphere of argon and oxygen (at a ratio of 1:1), and when measured with infrared spectroscopy (FTIR) were found to contain material from which Si-OH and Si-H spectra had been removed and material from which it had not. The black circles and black triangles in Fig. 4 show the results for material where the spectra remain, being silicon dioxide film which contains oxygen and hydrogen, the white circles and white triangles indicating pure silicon dioxide with these elements removed. In other words, where the substrate itself was used as the high-frequency cathode (triangles) a high quality film (white triangles) was obtained after annealing with a substrate temperature of 200°C, but when the gas showerhead was used as the high-frequency cathode (circles) a good quality film (white circles) was obtained by annealing with a substrate temperature of above 350°C.

(0015) In both experiments powdery silicon dioxide was formed widely around the reaction zone, in particular on the sides, bottom and upper surfaces of gas showerhead 10, on the sides and bottom surface of the lower electrode (7, 7', 6), on lower electrode support rod 5 and exhaust port mesh 2, and was found lightly adhering to the walls of vacuum chamber 1. In particular, this adhesion of powdery silicon dioxide was also widely observed at the corners of the lower electrode (7, 7', 6) and close to parts where turbulence was likely to occur in gas flows, such as the part where thermocouple 16 is inserted. The adhesion of powdery silicon dioxide to gas

showerhead 10 was more noticeable in the case of Experiment 2 (with the structure of Fig. 3) than in the case of Experiment 1 (the structure of Fig. 2).

(0016) As will be clear from the results of these experiments, to obtain a dense film of silicon dioxide it is first of all necessary to raise the temperature of the substrate, and the quality of the silicon dioxide film will be further improved if the substrate is subjected to ion impact by means of high-frequency RF. Furthermore powdery silicon dioxide, which is a cause of dust, is generated in parts where gas turbulence is likely to occur, and in parts with lower temperatures. In other words, based on the data in Fig. 4, with a high-frequency RF applied to the substrate cathode, the temperature of the substrate at 200°C or more (point A in Fig. 4) and the structure of the upper electrode, the lower electrode and their surroundings arranged to enable a laminar flow so turbulence does not occur in the gas flow, and moreover by keeping the temperature of parts in the vicinity of the reaction zone at the temperature of point B in Fig. 4 (350°C) for example, the rate of adhesion of silicon dioxide to these parts is extremely slow, and then not in a powdery form but in minute quantities of good quality silicon dioxide film, allowing a good quality dense silicon dioxide film to be formed at a high speed on a film-forming substrate.

(0017) The above results show that the following methods are effective in manufacturing a dense good quality silicon dioxide film in a dust-free environment:

- (1) Applying high-frequency RF to the film-forming substrate.
- (2) Keeping the substrate temperature at 200°C or more.
- (3) Ensuring the structure of the electrodes and their surroundings is such that there is a laminar flow of gas without turbulence.
- (4) Keeping the temperature of parts close to the reaction zone higher than that of the substrate.

Of these, method (4) was found to be particularly effective in suppressing the formation of powdery silicon dioxide.

(0018) The invention has been devised on the basis of the above observations, and proposes the following method of manufacturing the silicon dioxide film:

(I) Method of manufacturing a silicon dioxide film characterised in that when forming a transparent silicon dioxide film on a film-forming substrate using the plasma CVD method, the silicon dioxide film is formed by ensuring that not only is the film-forming substrate positioned on a high-frequency cathode heated to 200°C or more, the temperature of parts in the vicinity of the gas-cracking reaction zone formed above said substrate is kept higher, and preferably 30-200°C higher, than the temperature of said film-forming substrate.

(0019) This method is preferably realised using the following device:

A device for manufacturing a silicon dioxide film using the plasma CVD method which has a substrate support base on an electrode support base provided within the vacuum chamber with an intervening insulating plate, and as well as having the film-forming substrate placed on said substrate support base, is provided with a gas showerhead which supplies an organic silicon compound gas and oxygen for the silicon dioxide film positioned opposite and above this substrate support base, said

substrate support being connected to a high-frequency power source creating a plasma gas-cracking reaction zone between the gas showerhead with this substrate support base as a cathode, and characterised in that in addition to having a gas flow control ring outside the substrate support base, and a gas flow control tube outside the gas showerhead, has a heater built into said substrate support base, and a heater built into the rear of the gas showerhead.

(0020) The optimal arrangement is to have said gas flow control ring disposed around the outer edge of the upper surface of the electrodes support base with its outer surface matching the outer surface of the electrode support base, and furthermore to have a reflector positioned to the rear of the heater provided behind said gas showerhead.

(0021) According to the invention, the above structure enables a good quality high-density silicon dioxide film to be formed on a film-forming substrate with no impurities in the film-forming substrate, the formation of powdery silicon dioxide being suppressed, and thus dust also being suppressed.

(0022)

(Embodiment of the Invention) The method of manufacturing the transparent silicon dioxide film of the invention is carried out using the plasma CVD method, the film-forming substrate being positioned on a high-frequency cathode, and in addition to the substrate being heated to 200°C or more, or preferably between 200-450°C, still further preferably between 250-300°C, the silicon dioxide film is formed with parts in the vicinity of the gas-cracking reaction zone created over the substrate, particularly the gas showerhead and its vicinity, kept at a temperature higher than the temperature of said substrate, and more preferably at temperatures between 30-200°C higher, and still more preferably between 50-150°C higher, being otherwise obtained by the usual method of forming a silicon dioxide film using the plasma CVD method known to persons skilled in the art, and realised using a device which will optimally be the device shown Fig. 1 to be explained later, but may also be a device known to the art.

(0023) It should be noted that the materials used in the manufacture of the silicon dioxide can be those known to the art, such as silane and alkoxysilane, and in particular tri(lower)alkoxysilane, tetra(lower)alkoxysilane and tetraethoxysilane (TEOS), triethoxysilane and other organic silicon compounds, which can be used with oxygen and if necessary with a carrier gas such as argon. In this case, it is part of the method of manufacture of the silicon dioxide film of the invention that compounds of other elements used to dope the silicon dioxide (for example Ge, P, B and the like) may also be used allowing the silicon dioxide to be doped with these elements.

(0024) As described above, the optimal arrangement is to have said method carried out using the device shown in Fig. 1. The device of Fig. 1 will now be explained. It should be noted that in parts Fig. 1 having the same structure as the devices shown in Fig. 2 and 3 will be keyed using identical numbers, and their explanation will be omitted.

(0025) The device shown in Fig. 1 has electrode support base 6 in the form of a disc, on the upper surface of which is provided disc-shaped substrate support base 7 with quartz disc insulating plate 7' or the like interposed, with one end of high-frequency

RF supply line 14 passing through said electrode support base 6 and insulating plate 7' and connected to substrate support base 7, making this substrate support base 7 a high-frequency cathode.

(0026) Said insulating plate 7' and substrate support base 7 are formed with slightly smaller diameters than said electrode support base 6, gas flow control ring 21 present on the outside of this insulating plate 7' and substrate support base 7 being fitted to the outer edge of the upper surface of said electrode support base 6 with its outer surface matched to the outer surface of electrodes support base 6 so that there is no step, thus preventing turbulence in the gas flow from reaction zone 15 on the outside of substrate support base 7, and ensuring that the gas flow on the cathode side is a laminar flow. To further ensure that the gas flow is laminar, the outer edge of the upper end of said ring 21 and the outer edge of the lower end of electrodes support base 6 abut each other. It should be noted that said ring 21 is separated from substrate support base 7 and is not conductive, being at earth potential.

(0027) Furthermore, gas showerhead 10 has its outer edge extended in the outward direction more than shown in Fig. 2 and 3, being formed with a larger diameter, and in addition this gas showerhead 10 is pierced by gas flow control tube 22 on the outer edge of its lower surface, ensuring that the gas flow in the vicinity of the point where tube 22 protrudes is laminar, and moreover preventing the gas flow from moving toward the wall of chamber 1.

(0028) Furthermore, to the rear of (above) said gas showerhead 10 is provided a disc-shaped cylindrical heater 23, to the rear of (above) which is provided reflector 24 close to the ceiling of chamber 1. By installing this heater 23 it is possible to ensure that the temperature of gas showerhead 10 and its vicinity is at a higher temperature than film-forming substrate 8 positioned on substrate support base 7, and reflector 24 is able to enhance the efficiency with which gas showerhead 10 is heated by cylindrical heater 23.

(0029) An embodiment which employs this device will be illustrated together with a comparative example.

(Embodiment) With the device of Fig. 1, the substrate is heated by the heater built into substrate support base 7 and kept at a temperature of 200°C, with gas showerhead 10 being heated by cylindrical heater 23 so that point P in Fig. 1 is at 380°C. At this time the temperature of point Q is 320°C. It should be noted that 25 and 26 are thermocouples.

(0030) An experiment was also carried out with the conditions of gas supply, gas flow, chamber gas pressure and high-frequency electric power the same as that for said Experiments 1 and 2. The results are shown by the white stars in Fig. 4. The results show that the speed with which the film was formed was faster than in Experiment 1 at 560Å/min (point C in Fig. 4). This test film was annealed under the same conditions as in Experiments 1 and 2, and on being measured with infrared spectroscopy (FTIR) no spectrum for Si-OH or SiH was discovered, showing that a high-quality dense silicon dioxide film was obtained with no oxygen or hydrogen. Although the less than that in Experiments 1 and 2, the adhesion of powdery silicon dioxide was observed on the metal mesh of the exhaust port. However it was not seen



at all in the vicinity of the electrode, where it is most likely to cause impurities in the film-forming substrate.

(0031) (Comparative Example) In the device of Fig. 1, the power source of said cylindrical heater 23 was switched off and gas showerhead 10 was not heated, but the film-forming was otherwise carried out under identical conditions. The results are shown by the black stars in Fig. 4. The speed with which the film was formed was between that of Experiment 1 and 2, but slower than that in experiment with the embodiment (Fig. 4 point D). The temperature of substrate 8 as the film was formed was at 200°C, with the temperature of point P on the side of gas showerhead 10 at 160°C, the temperature of point Q being 125°C. After annealing under the same conditions, and measured using infrared spectroscopy (FTIR) the presence of Si-OH and Si-H spectra was discovered. Although no powdery silicon dioxide was found on gas showerhead 10 at all, it was observed on the outer surface of gas flow control ring 21 of the lower electrode, the side and bottom of electrode support base 6, and on electrode support base 5 and exhaust port mesh 2, although less than in Experiments 1 and 2. By means of this experiment it was possible to confirm the remarkable effect of keeping parts in the vicinity of the reaction zone, in particular the gas showerhead and gas flow control tube, at a higher temperature than the substrate, as explained in the above embodiment.

(0032)

(Effect of Invention) According to the invention, it is possible to obtain a dense and high-quality silicon dioxide film with no impurities in the silicon film formed on the film-forming substrate, and with the generation of powdery silicon dioxide in the vicinity of the electrodes suppressed.

(Brief Description of the Drawings)

(Fig. 1) Schematic cross-section showing an example of the device for manufacturing a silicon dioxide film of the invention.

(Fig. 2) Schematic cross-section showing an example of the device for manufacturing a silicon dioxide film in prior art.

(Fig. 3) Schematic cross-section showing an example of a separate device for manufacturing a silicon dioxide film in prior art.

(Fig. 4) Graph illustrating the relationship between substrate temperature and the speed with which a film is formed.

(Key to the Figures)

- |    |                        |
|----|------------------------|
| 1  | vacuum chamber         |
| 1a | exhaust port           |
| 2  | exhaust port next      |
| 3  | gate valve             |
| 4  | exhaust tube           |
| 5  | electrode support rod  |
| 6  | electrode support base |

- 7 electrode plate (substrate support base)
- 7' quartz disc
- 8 silicon wafer substrate (film-forming substrate)
- 9 gas outlet apertures
- 10 gas showerhead (electrode)
- 11 gas supply tube
- 12 gas supply line
- 13 oxygen gas supply line
- 14 power supply line
- 15 gas-cracking reaction zone
- 16 thermocouple
- 17 heater power supply
- 21 gas flow ring
- 22 gas flow control pipe
- 23 cylindrical heater
- 24 reflector
- 25, 26 thermocouples

(Fig. 4)

white circles: Experiment 1  
black circles: Experiment 1  
white triangles: Experiment 2  
black triangles: Experiment 2  
white squares: Embodiment  
black squares: Comparative Example  
x-axis: the substrate temperature  
y-axis: film-forming speed

continued from front page:

(72) Inventor: S. Konishi  
c/o Shinetsu Chemical Precision Materials Laboratory  
2-13-1 Isobe, Annaka, Gunma Prefecture

(72) Inventor: K. Kamiya  
c/o Shinetsu Chemical Precision Materials Laboratory  
2-13-1 Isobe, Annaka, Gunma Prefecture

(11)特許出願公開番号

特開平10-310866

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(5) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F 1	
C 2 3 C	16/42	C 2 3 C	16/42
	16/50		16/50
G 0 2 B	6/13	H 0 1 L	21/31 C
H 0 1 L	21/31		21/316 X
	21/316	C 0 2 B	6/12 M

請求項の数 5 FD (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-137890

(22)出願日 平成9年(1997)5月12日

(71)出願人 000002060  
信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 江島 正敏  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(73)発明者 牧川 新二  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

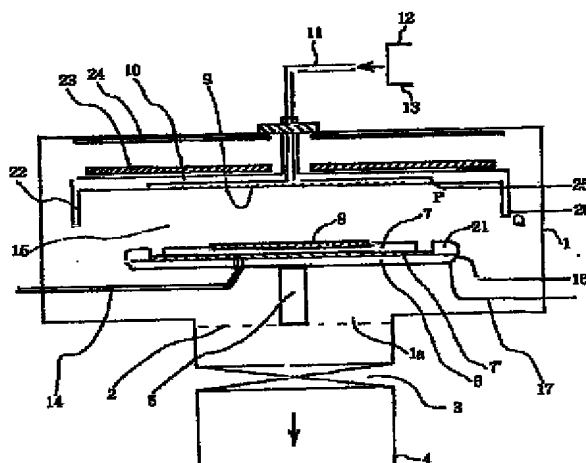
**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】  $\text{SiO}_2$  膜の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 プラズマCVD法により成膜基板上に透明 $\text{SiO}_2$ 薄膜を形成するに際し、高周波印加陰極上に配置した成膜基板を $200^\circ\text{C}$ 以上に加熱すると共に、上記基板の上方に形成されるガス分解反応領域近傍部位の温度を上記成膜基板温度より高温に維持して $\text{SiO}_2$ の成膜を行うようにしたことを特徴とする $\text{SiO}_2$ 膜の製造方法。

【効果】 本発明によれば、電極近傍部位における粉末状  $\text{SiO}_2$  の生成は抑制され、成膜基板上の  $\text{SiO}_2$  膜は汚染されることなく緻密で良質な  $\text{SiO}_2$  膜を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマCVD法により成膜基板上に透明 $\text{SiO}_2$ 薄膜を形成するに際し、高周波印加陰極上に配置した成膜基板を $200^\circ\text{C}$ 以上に加熱すると共に、上記基板の上方に形成されるガス分解反応領域近傍部位の温度を上記成膜基板温度より高温に維持して $\text{SiO}_2$ の成膜を行うようにしたことを特徴とする $\text{SiO}_2$ 膜の製造方法。

【請求項2】 上記ガス分解反応領域近傍部位の温度を上記成膜基板温度より $30\sim 200^\circ\text{C}$ 高い温度に維持した請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 真空チャンバー内に設けた電極支持台にヒーターを埋設すると共に、この電極支持台上に絶縁板を介して基板支持台を配設し、この基板支持台の外側方にガス流制御リングを配設し、上記基板支持台上に成膜基板を載置すると共に、上記基板支持台に対向してその上方に $\text{SiO}_2$ 膜形成用有機ケイ素化合物ガスと酸素ガスを供給するガスシャワーヘッドを配設し、このガスシャワーヘッドの背後にヒーターを配設してなり、上記基板支持台を高周波電源と接続してこの基板支持台を陰極とし、上記ガスシャワーヘッドとの間にプラズマによるガス分解反応領域を形成して、上記基板上に透明 $\text{SiO}_2$ 薄膜を形成するプラズマCVD法による $\text{SiO}_2$ 膜の製造装置を用いた請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 上記ガス流制御リングを電極支持台上面の外周縁部上にその外周面を電極支持台外周面と一致させて配設した請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 上記ガスシャワーヘッドの背後に配設されたヒーターの背後に更にリフレクターを配設した請求項3又は4記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LSIや光導波路などに用いられる透明性が高く緻密な $\text{SiO}_2$ 膜を成膜基板に簡単に成膜することができるプラズマCVD法による $\text{SiO}_2$ 膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】透明 $\text{SiO}_2$ ガラス膜は、LSI分野において層間絶縁膜として有効であり、また光導波路においては、石英ファイバーとの接合性が良好であることから、シリコン基板上に成膜した $\text{SiO}_2$ 膜がよく用いられている。この $\text{SiO}_2$ 膜の形成されたシリコン基板を得る方法としては、従来、下記(1)～(4)の方法が知られている。

(1) シラン( $\text{SiH}_4$ )ガスと酸素( $\text{O}_2$ )ガスをプラズマ分解して成膜基板(シリコン基板)上に成膜させるプラズマCVD法。

(2) Si又は $\text{SiO}_2$ 固体粒に対して酸素ガス雰囲気中で電子ビームを照射し、その衝撃で蒸発させることにより成膜基板上に成膜する電子ビーム蒸着法。

(3) テトラエトキシシラン( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) (以下、TEOSという)とオゾン( $\text{O}_3$ )とを高温下で熱分解することにより成膜基板上に成膜するCVD法。

(4) TEOSと酸素( $\text{O}_2$ )ガスを原料とし、プラズマ分解して成膜基板上に成膜するプラズマCVD法。  
【0003】これら成膜法のうち、(4)のTEOSを用いる方法は、(1)～(3)の方法と比べて低温で容易に良質の膜を得ることができることから、近年より盛んに研究・改良がなされており、LSIや光導波路などの生産にも利用されている。

【0004】ここで、(4)のTEOSを用いたプラズマCVD法による $\text{SiO}_2$ 膜の成膜は、従来、図2、3に示すような構成の装置を用いて行われていた。

【0005】即ち、図2、3において1は真空チャンバーであり、この真空チャンバー1には排気口1aが設けられており、この排気口1aに排気ポート金網2が配設されていると共に、ゲートバルブ3を介して排気管4が接続され、この排気管4は真空ポンプ(図示せず)に連結されている。上記真空チャンバー1内には、電極支持棒5が設けられ、この支持棒5上に電極支持台6が配設されていると共に、この支持台6上に電極板(基板支持台)7が配設され、その上にシリコンウエハー基板(成膜基板)8が載置されるようになってる。なお、図3においては、電極支持台6と基板支持台7との間に石英円盤7'が介装されている。また、チャンバー1内には、上記基板支持台7と所定間隔離間対向して $0.5\text{mm}$ 程度程度のガス吹き出し小孔9が多数形成された円盤状ガスシャワーヘッド(電極)10が配設されている。このガスシャワーヘッド10には、ガス供給主管11の一端が上記チャンバー1の壁部を気密に貫通して連結しており、このガス供給主管11の他端には、それぞれTEOS液体を収容するバブラー容器(図示せず)に連結するTEOSガス供給ライン12と酸素ガスボンベ(図示せず)に連結する酸素ガス供給ライン13とが連結されている。

【0006】14は、高周波RF電源(図示せず)に接続された高周波RF給電線で、この給電線14は、図2においてはガス供給主管11に接続され、これによって上記ガスシャワーヘッド10を陰極とし、図3においては電極板7に接続され、これを陰極とするようになってる。

【0007】上記装置を用いて $\text{SiO}_2$ 膜を形成する場合は、まずTEOS液体を入れたバブラー容器にキャリアガス(例えばアルゴンArガス)を通して気化させたTEOS原料をTEOSガス供給ライン12から供給するバブリング法、或いは密閉容器中にTEOS液体を例えば $60^\circ\text{C}$ に加熱して気化させてTEOS原料をTEOSガス供給ライン12から供給するベーキング法で、ガスシャワーヘッド10のガス吹き出し小孔9より真空

チャンパー1内にTEOS原料を供給すると共に、酸素ガスを酸素ガス供給ライン13より真空チャンパー1内に供給し、図2の装置では、ガスシャワーヘッド10で構成する上部電極に高周波電力を高周波RF給電線14から印加し、ガスシャワーヘッド10と基板支持台7との間のガス分解反応領域15に発生したプラズマでTEOSガス、 $O_2$ ガスを分解し、 $SiO_2$ を基板8上へ成膜させる。なお、TEOSガス、 $O_2$ ガスのプラズマ分解の結果生成される $CO_2$ や $H_2O$ は真空ポンプで排気し、排気管4より系外に排出される。一方、図3の装置では、高周波RF電力を給電線14から基板支持台7に印加し、これを陰極とすることで陰極前面に形成されるプラズマシース中の電圧降下でプラズマイオンを加速させて成膜面にイオン衝撃を与え、緻密な $SiO_2$ 膜を形成させるものである。

【0008】しかし、上記装置を用いた $SiO_2$ 膜の形成方法は、基板8上に良好な透明 $SiO_2$ 膜は得られるものの、反応領域15の近傍部位、即ちガスシャワーヘッド10、基板支持台7の側面や底面、更にはこれらの近くの真空チャンパー1の壁面などにおいても $SiO_2$ が形成され、通常これは粉末状で付着することが多いという欠点がある。この $SiO_2$ 粉末は容易に剥離して真空チャンパー1内を汚染し、良好に成膜されている基板8上にも付着してダメージを与え、ひいては歩留まりも大きく低下する。

【0009】従って、本発明は、上記粉末状の $SiO_2$ の生成を抑制し、ダストの発生も抑制されて成膜基板が汚染されることなく、良質の緻密な $SiO_2$ 膜を成膜基板上に得ることができる $SiO_2$ 膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、 $SiO_2$ 膜の成膜速度は基板温度に大きく依存することを見出し、この基板温度依存性をうまく利用することで粉末状 $SiO_2$ の形成を抑制できることを知見した。

【0011】この点について、 $SiO_2$ 膜の成膜速度とその基板温度依存性を実験例により更に詳述する。

実験1

図2の装置構成において、基板支持台7に埋め込まれたヒーターでシリコンウエハー基板8を加熱し、TEOSガスは60℃のバブラーから流量6ccmのアルゴンArキャリアーガスでライン12からガスシャワーヘッド10へ供給し、流量80ccmの酸素 $O_2$ ガスも同時にライン13からガスシャワーヘッド10に供給した。チャンパー1内のガス圧はゲートバルブ4の開閉量を調整して0.5 Torrに設定した。13.56MHzの高周波RF電力を100Wに設定してガスシャワーヘッド10側に給電線14から印加してガスシャワーヘッド10を陰極としてプラズマを励起し、TEOSガス、酸素

$O_2$ ガス、アルゴンArガスをプラズマ分解して $SiO_2$ をシリコン基板8上に4~11 $\mu$ m厚まで成膜した。基板ヒーターの通電電流を変えて基板温度を変え、 $SiO_2$ を成膜したときの成膜速度を測定した。結果を図4に丸印で示す。ここで、基板温度は基板支持台7の側面の小孔に差し込んだ熱電対16で測定した。なお、17はヒーター給電線を示す。

【0012】実験2

一方、図3の装置構成において、高周波RF電力100Wを基板側に給電線14から印加して成膜基板側を陰極として同様に $SiO_2$ 膜の成膜速度を測定した。結果を図4に三角印で示す。実験条件は高周波電力印加位置以外は全て上記実験1の場合と同じである。なお、高周波RF電力印加での整合条件は実験1と実験2では異なっていたが、反射波電力は両実験とも約5Wで、入射波電力を105Wとして投入電力は両実験とも100Wとした。

【0013】図4から明らかなように、ガスシャワーヘッド側を陰極とした場合（丸印のデータ）も基板側を陰極とした場合（三角印のデータ）も基板温度が高くなると成膜速度は低下する。なお、図中、基板温度100℃のときシリコン基板上に部分的に透明膜ではなく粉末状に近い膜が得られた。

【0014】次に、これらの実験1及び実験2の成膜試料を高温炉に入れてアルゴンArガスと酸素 $O_2$ ガスの雰囲気（比率は1:1）で700℃で2時間アニールを行い、赤外分光（FTIR）測定を行ったところ、 $Si-OH$ 及び $Si-H$ スペクトルが除去できている試料と除去できていない試料があった。図4の黒丸及び黒三角印のデータはこれらのスペクトルが残留したもので、 $SiO_2$ 膜に酸素及び水素が取り込まれており、白丸及び白三角印のデータ点ではこれらが除去された純粋の $SiO_2$ であることが判った。即ち、基板側を高周波印加の陰極とした場合（三角印）は、基板温度200℃以上でアニール後に良質な膜（白三角印のデータ）が得られ、ガスシャワーヘッド側を高周波印加の陰極とした場合（丸印）は、基板温度が350℃以上でアニール後に良質な膜（白丸印のデータ）が得られた。

【0015】両実験とも粉末状 $SiO_2$ が反応領域のまわり、特にガスシャワーヘッド10の側面、底面と上面、下部電極（7、7'、6）の側面と底面、下部電極支持棒5及び排気ポート金網2上に多く発生して付着し、更に真空チャンパー1壁にも薄く付着しているのが見られた。この粉末状 $SiO_2$ の付着は下部電極（7、7'、6）のコーナーの部分や熱電対16の差し込み部等のガス流に乱流が発生し易い部位近傍に特に多く観察された。ガスシャワーヘッド10への粉末状 $SiO_2$ 付着は、実験2（図3の構成）の場合が実験1（図2の構成）の場合より多く見られた。

【0016】これらの実験結果から判明したことは、緻

密な $\text{SiO}_2$ 膜を得るには、まず基板温度を高くすることが必要で、基板側に高周波RFを印加イオン衝撃を加えれば $\text{SiO}_2$ 膜は更に良質になる。また、ダストの原因となる粉末状 $\text{SiO}_2$ はガス流が乱流を形成し易い部位及び温度が低い部位で生成される。即ち、図4のデータに基づけば、高周波RFを基板側電極に印加し、基板温度は $200^\circ\text{C}$ （図4の点Aのデータ）以上とし、上部電極、下部電極及びそのまわりの構成はガス流が乱流を形成せず層流となるようにして、更に反応領域近傍の部位を高温にたとえ図4の点Bの温度（ $350^\circ\text{C}$ ）以上に維持すれば、これらの部位では $\text{SiO}_2$ の付着速度は極度に小さく、粉末状ではなく良質の $\text{SiO}_2$ 膜が微量付着するだけで、良質で緻密な $\text{SiO}_2$ 膜が成膜基板上に早い成膜速度で成膜されることになることが認められた。

【0017】従って、以上の結果より、ダストフリーの環境で緻密な良質の $\text{SiO}_2$ 膜を作製するための指針として、

- (1) 成膜基板側に高周波RFを印加すること
- (2) 基板温度は $200^\circ\text{C}$ 以上とすること
- (3) 電極及びそのまわりの構成はガス流に乱流が発生せず層流となるような構成とすること
- (4) 反応領域近傍の部位の温度を基板温度より高く維持すること

が有効であること、特に(4)の方法が粉末状 $\text{SiO}_2$ の生成抑制の点から有効であることが認められた。

【0018】本発明は上記知見に基づいてなされたもので、下記の $\text{SiO}_2$ 膜の製造方法を提供する。

〔I〕プラズマCVD法により成膜基板上に透明 $\text{SiO}_2$ 薄膜を形成するに際し、高周波印加陰極上に配置した成膜基板を $200^\circ\text{C}$ 以上に加熱すると共に、上記基板の上方に形成されるガス分解反応領域近傍部位の温度を上記成膜基板温度より高温、好ましくは $30\sim 200^\circ\text{C}$ の高い温度に維持して $\text{SiO}_2$ の成膜を行うようにしたことを特徴とする $\text{SiO}_2$ 膜の製造方法。

【0019】この場合、この方法の実施には、下記の装置を用いることが好ましい。

〔II〕真空チャンバー内に設けた電極支持台上に絶縁板を介して基板支持台を配設し、この基板支持台上に成膜基板を載置すると共に、上記基板支持台に対向してその上方に $\text{SiO}_2$ 膜形成用有機ケイ素化合物ガスと酸素ガスとを供給するガスシャワーヘッドを配設し、上記基板支持台を高周波電源と接続してこの基板支持台を陰極とし、上記ガスシャワーヘッドとの間にプラズマによるガス分解反応領域を形成して、上記基板上に透明 $\text{SiO}_2$ 薄膜を形成するプラズマCVD法による $\text{SiO}_2$ 膜の製造装置において、上記基板支持台の外側方にガス流制御リングを配設すると共に、上記ガスシャワーヘッドの外側方にガス流制御円筒を配設し、かつ上記基板支持台にヒーターを埋設すると共に、上記ガスシャワーヘッドの

背後にヒーターを配設したことを特徴とする $\text{SiO}_2$ 膜の製造装置。

【0020】ここで、上記ガス流制御リングが電極支持台上面の外周縁部にその外周面を電極支持台外面と一致させて配設すること、また、上記ガスシャワーヘッドの背後に配設されたヒーターの背後に更にリフレクターを配設することが好適である。

【0021】本発明によれば、以上の構成により、粉末状 $\text{SiO}_2$ の生成は抑制され、従ってダストも抑制され成膜基板が汚染されることなく良質の緻密な $\text{SiO}_2$ 膜が成膜基板上に得られる。

【0022】

【発明の実施の形態及び実施例】本発明に係る透明 $\text{SiO}_2$ 薄膜の製造方法は、プラズマCVD法によって行うもので、この場合、成膜基板は高周波印加陰極上に配置し、この基板を $200^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $200\sim 450^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $250\sim 300^\circ\text{C}$ に加熱すると共に、この基板上方に形成されるガス分解反応領域近傍部位、特にガスシャワーヘッド及びその近傍を上記基板温度より高温、より好ましくは $30\sim 200^\circ\text{C}$ 高い温度、更に好ましくは $50\sim 150^\circ\text{C}$ 高い温度に維持して $\text{SiO}_2$ の成膜を行うものであり、それ以外は公知のプラズマCVD法による $\text{SiO}_2$ 膜形成の常法を採用し得、また装置としては、後述する図1に示すような装置が好適に用いられるが、公知の装置を用いて実施することができる。

【0023】なお、 $\text{SiO}_2$ 膜の製造原料も公知のものでよく、シランやアルコキシシラン、特にトリ低級アルコキシシラン、テトラ低級アルコキシシラン、好ましくはテトラエトキシシラン（TEOS）、トリエトキシシラン等やその他の有機ケイ素化合物原料、それに酸素ガスをを用いることができ、必要によりアルゴン等をキャリアガスとして用いることができる。この場合、本発明の $\text{SiO}_2$ 膜の製造方法にあつては、更に $\text{SiO}_2$ に他の元素（例えばGe、P、B等）をドーピングし得る化合物を用いてこれら元素を $\text{SiO}_2$ にドーピングさせることもできる。

【0024】上述したように、上記方法は図1に示す装置を用いて行うことが好適である。以下、この図1の装置について説明する。なお、図1において、図2、3に示した装置と同一構成部品については同一の参照符号を付し、その説明を省略する。

【0025】この図1に示す装置において、電極支持台6は円板状であり、その上面に石英円盤等の絶縁板7'を介して円板状の基板支持台7が設けられており、高周波RF給電線14の一端が上記電極支持台6及び絶縁板7'を貫通して基板支持台7に接続し、この基板支持台7を高周波印加電極として構成している。

【0026】上記絶縁板7'及び基板支持台7は、上記電極支持台6より若干小径に形成され、これら絶縁板

7' 及び基板支持台7の外側方に存して上記電極支持台6の上面外周縁部には、ガス流制御リング21が、その外周面を電極支持台6の外周面と一致させて段差が生じないように配設され、これによって基板支持台7の外側方に反応領域15からのガス流による乱流が生じず、陰極側方におけるガス流が層流となるようになっている。この場合、この部位におけるガス流を層流とすることをより確保するため、上記リング21の上端外周縁及び電極支持台6の下端外周縁は縁取りされている。なお、上記リング21は、基板支持台7とは離間されて導通しておらず、アース電位にある。

【0027】また、ガスシャワーヘッド10は、図2、3の場合よりもその外周縁が外側方に延出された状態で大径に形成されていると共に、このガスシャワーヘッド10の下面外周縁部には、ガス流制御円筒22が突設され、これによりこの円筒22の突設部近傍のガス流を層流とし、かつガス流がチャンバー1の側壁に向うことを防止したものである。

【0028】更に、上記ガスシャワーヘッド10の背後（上方）には、円環状ヒーター23が配設され、その背後（上方）にチャンバー1の天井壁近傍に存してリフレクター24を配置したものである。このヒーター23の配設によりガスシャワーヘッド10及びその近傍を上記基板支持台7上に配置される成膜基板8の温度より高温に維持できるようになっており、リフレクター24は円環状ヒーター23によるガスシャワーヘッド10の加熱効率を高めることができる。

【0029】次に、上記装置を利用した実施例、比較例を示す。

〔実施例〕図1示す装置において、基板支持台7に埋設したヒーターにより基板を加熱して200℃に保持し、また円環状ヒーター23によりガスシャワーヘッド10を加熱して図1において点Pの位置で380℃とした。このときの点Qの位置では320℃であった。なお、図中25、26はそれぞれ熱電対である。

【0030】次いで、供給ガス、ガス流量、チャンバー内ガス圧、高周波印加電力等は前記実験1及び実験2と同じ条件として実験を行った。結果を図4に白星印で示す。その結果、成膜速度は560Å/minと実験1よりも早かった（図4の点C）。この成膜試料を前記実験1及び実験2と同じ条件でアニールを行ったところ、赤外分光（FTIR）測定でSi-OH及びSi-Hスペクトルは見られず、酸素や水素の取り込みのない良質の緻密なSiO<sub>2</sub>膜が得られていることが判った。粉末状SiO<sub>2</sub>は排気ポートの金網上には実験1及び実験2より少ないがその付着は見られた。しかし、成膜基板を汚染し易い電極近傍では全く見られなかった。

【0031】〔比較例〕図1の装置において、上部の円環状ヒーター23の電源をオフとしてガスシャワーヘッド10を加熱しないで、他の条件は全て同一として成膜

実験を行った。結果を図4に黒星印で示す。成膜速度は前記実験1及び実験2の中間位で上記実施例の実験の場合よりも遅かった（図4の点D）。成膜中の基板8の温度は200℃で、ガスシャワーヘッド10の側面の点Pにおける温度は160℃、点Qにおける温度は125℃であった。次に、同じアニール条件でアニールしたところ、この場合赤外分光（FTIR）測定でSi-OH及びSi-Hスペクトルが見られた。また、粉末状SiO<sub>2</sub>はガスシャワーヘッド10上では全く見られなかったが、下部陰極のガス流制御リング21の外周部、電極支持台6の側面と底面、電極支持棒5及び排気ポート金網2上に実験1及び実験2より少ないけれど観測された。この実験により、上記実施例で説明した基板よりも反応領域近傍部位、特にガスシャワーヘッドやガス流制御円筒を高温にすることの効果が非常に顕著であることが確認された。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、電極近傍部位における粉末状SiO<sub>2</sub>の生成は抑制され、成膜基板上的SiO<sub>2</sub>膜は汚染されことなく緻密で良質なSiO<sub>2</sub>膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のSiO<sub>2</sub>膜製造装置の一例を示す概略断面図である。

【図2】従来のSiO<sub>2</sub>膜製造装置の一例を示す概略断面図である。

【図3】従来のSiO<sub>2</sub>膜製造装置の他の例を示す概略断面図である。

【図4】基板温度と成膜速度との関係を示すグラフである。

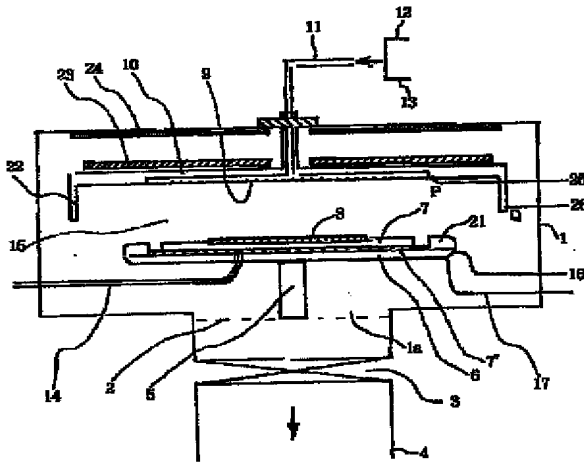
【符号の説明】

- 1 真空チャンバー
- 1a 排気口
- 2 排気ポート金網
- 3 ゲートバルブ
- 4 排気管
- 5 電極支持棒
- 6 電極支持台
- 7 電極板（基板支持台）
- 7' 石英円盤
- 8 シリコンウエハー基板（成膜基板）
- 9 ガス吹き出し小孔
- 10 ガスシャワーヘッド（電極）
- 11 ガス供給主管
- 12 ガス供給ライン
- 13 酸素ガス供給ライン
- 14 給電線
- 15 ガス分解反応領域
- 16 熱電対
- 17 ヒーター給電線

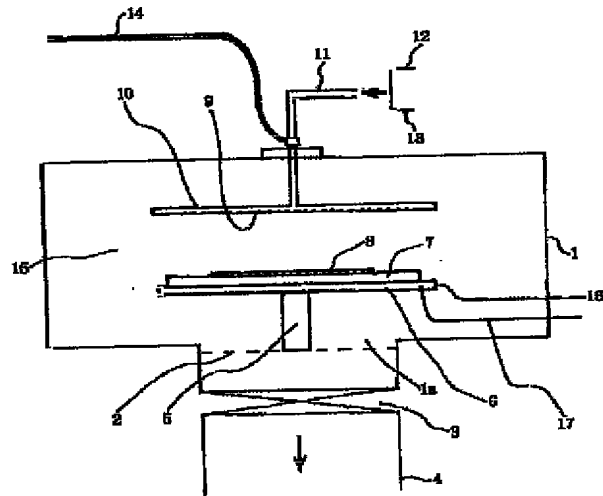
- 21 ガス流制御リング  
 22 ガス流制御円筒  
 23 円環状ヒーター

- 24 リフレクター  
 25, 26 熱電対

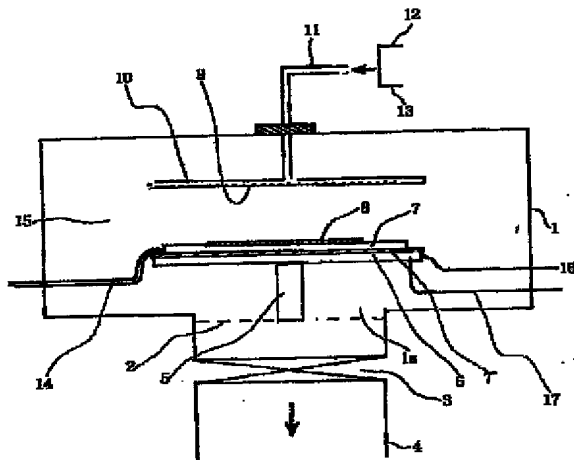
【図1】



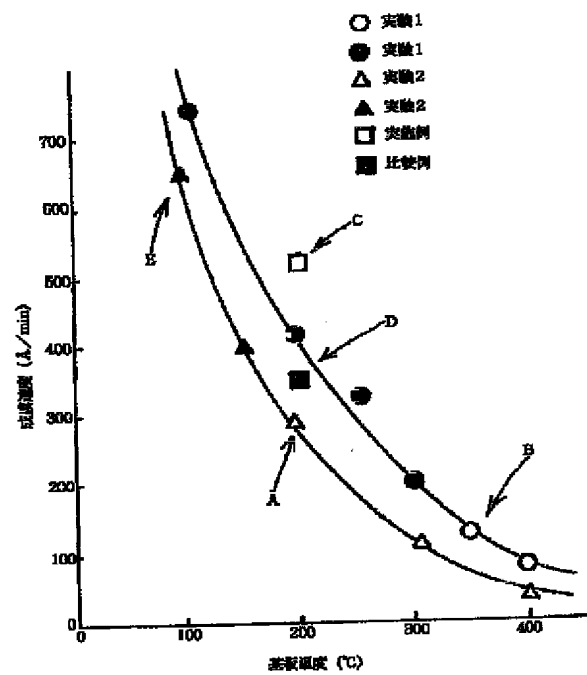
【図2】



【図3】



【図4】





フロントページの続き

(72)発明者 小西 繁  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(72)発明者 神屋 和雄  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内